

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Аствацатурова Дмитрия Александровича
на тему: «Подвижность жидкостей, интеркалированных в
межплоскостное пространство оксида графита, по данным
спектроскопии ЭПР»
по специальности 1.4.4 Физическая химия

Диссертационное исследование Аствацатурова Д.А. посвящено изучению фазового состояния низкомолекулярных полярных жидкостей, интеркалированных в межслоевое пространство оксида графита (ОГ). Проблема подвижности веществ, локализованных между окисленными графеновыми слоями, представляет значительный интерес, поскольку может приблизить нас к пониманию механизма уникальной проницаемости мембран, изготовленных из оксида графена, для полярных жидкостей разной природы. Действительно, известно, что такие мембраны пропускают воду на порядки быстрее, чем низкомолекулярные спирты (метанол, этанол), и, таким образом, являются потенциально перспективными материалами для осушения спиртов и вообще для разделения жидкостей близкой природы. Явление уникально селективной проницаемости мембран из оксида графена было открыто в 2012 году и с тех пор многие группы исследователей пытаются понять механизм этого явления. Очевидно, что ключевым параметром в данном случае является подвижность молекул жидкостей в межслоевом пространстве материала. Подвижность полярных жидкостей, в основном, воды, внутри ОГ изучали с помощью различных физико-химических методов. Наиболее популярными в данной области являются метод рассеяния нейтронов и диэлектрическая релаксационная спектроскопия. Анализ литературы, однако, показывает, что разные авторы наблюдают различную подвижность интеркалята для схожих образцов при одинаковых условиях проведения эксперимента. Таким образом, до настоящего времени молекулярная подвижность низкомолекулярных полярных веществ в наноразмерных галереях между окисленными графеновыми слоями оставалась неясной. Автор настоящей работы впервые применил для изучения подвижности интеркалированных в оксид графита веществ спектроскопию ЭПР, а именно, метод спинового зонда. В данном случае в межплоскостное пространство вводятся стабильные парамагнитные молекулы - зонды, подвижность которых отражается в форме их спектров ЭПР. При набухании ОГ в полярной жидкости, часть зондов оказываются локализованными среди молекул интеркалята, в таком случае, подвижность парамагнитных молекул

отражает подвижность молекул интеркалированного вещества. В результате проведенного исследования было установлено, что в межслоевом пространстве ОГ одновременно могут сосуществовать три фракции интеркалята с различной подвижностью. Таким образом, различные литературные результаты, в действительности, не противоречат, а дополняют друг друга. Две фракции интеркалятов воды, ацетонитрила, метанола и этанола, составляющие не менее 90% интеркалированного вещества, представляют собой малоподвижные вещества. Третья фракция является подвижной, однако, ее микровязкость значительно превышает микровязкость свободного вещества. Таким образом, проведенное исследование однозначно показывает, что прохождение низкомолекулярных веществ по наногалереям ОГ нельзя рассматривать как поток жидкости. Учитывая фундаментальный и практический интерес к системам на основе оксида графена, тематика исследования и полученные результаты, безусловно, являются **актуальными**.

Диссертационная работа Аствацатурова Д.А. является завершенным исследованием, изложенным на 132 страницах машинописного текста, иллюстрированным 50 рисунками и 7 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 196 наименований. Работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы.

Во введении представлены актуальность темы исследования, её научная новизна и практическая значимость. Здесь же сформулирована цель работы и задачи для её достижения.

Литературный обзор (глава 1) включает несколько разделов. В первом разделе изложены основные методики синтеза, строение и физико-химические свойства ОГ. Особое внимание уделяется собственному парамагнетизму этого материала. Второй раздел посвящен анализу имеющихся в литературе экспериментальных данных о проницаемости мембран из оксида графена, а также изложению предположительных механизмов прохождения низкомолекулярных веществ по наногалереям между окисленными графеновыми слоями. В третьем разделе литературного обзора обсуждаются методы, в настоящее время используемые для изучения молекулярной подвижности жидкостей, локализованных в ограниченном пространстве. Особое внимание уделяется спектроскопии ЭПР в стационарном и импульсном вариантах.

Экспериментальная часть (глава 2) содержит подробное описание исследуемых материалов, методик приготовления образцов, а также методов анализа и оборудования, используемых в работе.

Обсуждение результатов состоит из четырех глав (главы 3-6). Глава 3 посвящена изучению собственного парамагнетизма ОГ. Действительно, из литературы известно, что собственный сигнал ЭПР ОГ может состоять из сигналов

свободных электронов (sp^2 области материала) и сигналов радикалов, локализованных на поверхности окисленных графеновых слоев. На основании температурной зависимости спектров ЭПР было установлено, что собственный парамагнетизм изучаемых материалов ОГ вызван, в основном, локализованными парамагнитными центрами. Также отмечено, что в спектрах ЭПР ОГ, синтезированного по методу Броди, присутствуют дополнительные спутниковые сигналы справа и слева от основного сигнала ОГ. Путем использования радиоспектрометров с различной частотой микроволнового излучения было установлено, что спутниковые сигналы отражают запрещенные переходы, которые являются большой редкостью в спектроскопии ЭПР. На основании магнитных параметров радикалов, спектры которых содержат линии запрещенных переходов, с помощью методов квантовой химии были предложены несколько типов кислород-центрированных парамагнитных центров, которые могут вносить вклад в собственный спектр ЭПР ОГ.

Глава 4 (наиболее объемная) посвящена изучению молекулярной подвижности воды, ацетонитрила, метанола и этанола в межплоскостном пространстве ОГ методом спинового зонда. Качественный анализ спектров ЭПР нитроксильных зондов, локализованных в образцах, содержащих разное количество интеркалята, ясно показал наличие в межплоскостном пространстве ОГ нескольких фракций с существенно различной молекулярной подвижностью. Наиболее подвижная фракция, названная «жидкоподобной», появляется только при значительной степени набухания образцов и ее относительное содержание зависит от химической предыстории ОГ и природы интеркалированной жидкости. Интересным фактом является обратимое превращение жидкоподобного интеркалята в твердый и обратно при изменении температуры. Автор предполагает, что фазы интеркалированного вещества с различной подвижностью локализованы в различных наногалереях ОГ. Компьютерный анализ (симуляция) спектров ЭПР позволил установить, что реально в образцах существуют две малоподвижные фазы интеркалята, молекулярная подвижность которых значительно различается. Автор относит три наблюдаемые фракции (жидкоподобную и две малоподвижные) к трем типам наногаллерей ОГ. Данное предположение, по моему мнению, представляется вполне обоснованным.

Глава 5 посвящена выяснению природы малоподвижного (твердого) интеркалированного ацетонитрила в межплоскостном пространстве ОГ. Анализ стационарных спектров ЭПР показал небольшое, но надежно воспроизводимое различие подвижности спиновых зондов в образцах, содержащих твердый интеркалят и в образцах без интеркалята, однако, этот метод обладает низкой чувствительностью в рассматриваемом диапазоне подвижностей радикалов. Для подробного изучения подвижности парамагнитных молекул, локализованных в твердом интеркалированном ацетонитриле, был использован импульсный метод

ЭПР, позволяющий с большой точностью устанавливать малоинтенсивные либрационные движения радикалов. Проведенное исследование показало, что твердый итеркалят обладает всеми характерными особенностями неупорядоченной стеклообразной фазы и демонстрирует динамический кроссовер в области температур близких к температуре плавления свободного ацетонитрила. Таким образом, растворитель, не способный образовывать стекло при охлаждении объемной фазы (свободный ацетонитрил кристаллизуется, выдавливая спиновые зонды в отдельную фазу), образует неупорядоченное стекло в межплоскостном пространстве ОГ.

Глава 6 посвящена изучению подвижности интеркалированного ацетонитрила при его различном содержании в межплоскостном пространстве. Автор воспользовался фазовым переходом между высокотемпературным (менее набухшим) и низкотемпературным (более набухшим) сольватами «ОГ – ацетонитрил» для получения образцов с различным содержанием интеркалята в межслоевом пространстве. В результате было установлено, что в образцах, содержащих дополнительное количество интеркалированного ацетонитрила, жидкоподобная фракция существует при температурах значительно ниже температуры замерзания свободного ацетонитрила. При охлаждении образца количество этой фракции постепенно уменьшается и полностью исчезает при ~180K. Таким образом, соотношение количества жидкой и твердой фазы определяется температурой образца.

Интересной находкой настоящей работы стал факт неизменности ширины линии спектра ЭПР зонда в жидкоподобной фракции при изменении температуры образца. Известно, что при повышении температуры раствора спектральные линии уширяются в результате Гейзенберговского спинового обмена между радикалами. Отсутствие температурной зависимости ширины линии свидетельствует о том, что спиновый обмен в межплоскостном пространстве сильно заторможен. Даже использование уширяющего агента (парамагнитные ионы Ni^{2+} , характеризующиеся малым временем спиновой релаксации и поэтому не демонстрирующие собственного спектра ЭПР) не позволило наблюдать спин-обменное уширение линий зондов в межплоскостном пространстве. Автор интерпретирует полученные результаты как естественное уменьшение частоты молекулярных столкновений в наногалерее по сравнению с трехмерным пространством, что представляется вполне логичным. Важным следствием отсутствия спин-обменного искажения спектров ЭПР радикалов в межплоскостном пространстве является возможность надежного анализа формы спектров для изучения подвижности зондов, отражающей подвижность интеркалята.

В целом, можно констатировать, что в диссертационной работе представлены **новые результаты** исследования фазового состава и молекулярной подвижности низкомолекулярных полярных веществ в пространстве между

окисленными графеновыми плоскостями. Предложенный в работе подход, заключающийся в изучении вращательной подвижности спиновых зондов, введенных в межплоскостное пространство, имеет безусловную **научную значимость**. Предложенные выводы **полностью обоснованы** приведенными экспериментальными данными.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что они закладывают фундаментальные основы технологии по созданию селективных мембран на основе оксида графена для разделения полярных жидкостей.

Диссертационная работа Аствацатурова Д.А. хорошо оформлена, текст содержит все необходимые для понимания материала иллюстрации и пояснения. По материалам диссертации опубликованы 15 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, и 10 тезисов докладов на научных конференциях. **Автореферат полностью отражает содержание диссертации.**

Ниже представлены основные **вопросы и замечания** по содержанию диссертационной работы.

1. Наличие двух малоподвижных фракций интеркалированного вещества не может быть однозначно установлено путем визуального анализа спектров ЭПР спиновых зондов. Автор делает вывод о существовании двух малоподвижных фракций на основании компьютерного моделирования спектров, то есть, их деконволюции. Насколько различие симуляции спектров в предположении одного и двух видов малоподвижных зондов превышает погрешности регистрации спектров ЭПР в данном конкретном случае?

2. Почему зависимость, представленная на рисунке 45, не была продолжена в область более высоких температур? Каково фазовое состояние твердого ацетонитрила при комнатной температуре?

3. Рисунок 46 (а) сложен для понимания по причине слишком большого количества молекул, обозначенных разными цветами.

Перечисленные замечания не снижают значимости проведенного исследования.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует **специальности 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам)**, а именно следующим ее направлениям: экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик, теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия, компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования, изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных

соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

Содержание диссертации соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Аствацатуров Дмитрий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.4. – физическая химия.**

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, доцент

профессор кафедры Общей физики и

наноэлектроники Физического факультета

Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Константинова Елизавета Александровна

21.05.2025

Контактные данные:

Сл. Телефон:

Электронная почта:

Специальность, по которой официальным оппонентом

защита диссертация: 01.04.10 — Физика полупроводников

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, ул. Ленинские горы д.1, строение 2, Федеральное

государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,

Физический факультет

Тел. +7 (495) 939-16-82; email: info@physics.msu.ru

Подпись сотрудника Константиновой Е.А. удостоверяю:

Заместитель декана

Физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова,

доктор физико-математических наук,

профессор Форш Павел Анатольевич

21.05.2025